

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**



(51) Internationale Patentklassifikation : <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Nicht klassifiziert</div>	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/02661 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Januar 1995 (26.01.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT94/00088 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Juli 1994 (08.07.94) (30) Prioritätsdaten: <div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 80%;"> A 1399/93 14. Juli 1993 (14.07.93) AT </div> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): VOGEL & NOOT INDUSTRIEANLAGENBAU GESELLSCHAFT MBH [AT/AT]; Ruthardweg 17, A-8055 Graz (AT). (71)(72) Anmelder und Erfinder: MITTELBACH, Martin [AT/AT]; Am Blumenhang 27, A-8010 Graz (AT). KON-CAR, Michael [AT/AT]; Forstgasse 8, A-8501 Lieboch (AT). (74) Anwalt: SCHWARZ, Albin; Albertgasse 10/8, Postfach 224, A-1081 Wien (AT).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, LT, LV, MG, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING FATTY ACID ALKYL ESTERS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREALKYLESTERN (57) Abstract <p>A process is disclosed for preparing fatty acid alkyl esters, in particular by catalytic transesterification of triglycerides. An ester phase and a glycerine phase that contains fatty acids, fatty acid salts and/or other fatty acid compounds are produced from a reaction mixture which is transesterified, and the ester and glycerine phases are then separated. The process is characterised in that the fatty acids, fatty acid salts and/or other fatty acid compounds are separated from the glycerine phase, are esterified with an alcohol, and are added to another reaction mixture, which is transesterified again. This process allows a high yield of fatty acid esters to be obtained by transesterification.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch insbesondere katalytische Umesterung von Triglyceriden, wobei aus einem Reaktionsgemisch, in dem die Umesterung vorgenommen wird, eine Esterphase und eine Fettsäuren, Fettsäuresalze und/oder andere Fettsäureverbindungen enthaltende Glycerinphase gebildet werden, die voneinander getrennt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuren, die Fettsäuresalze und/oder anderen Fettsäureverbindungen aus der Glycerinphase abgetrennt, mit einem Alkohol verestert und einem anderen Reaktionsgemisch, in dem eine weiter Umesterung vorgenommen wird, wieder zugeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet eine Umesterung mit hoher Ausbeute an Fettsäureester.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung, insbesondere katalytische Umesterung, von Triglyceriden, wobei aus einem Reaktionsgemisch, in dem die Umesterung vorgenommen wird, eine Esterphase und eine Fettsäuren, Fettsäuresalze und/oder andere Fettsäureverbindungen enthaltende Glycerinphase gebildet werden, die voneinander getrennt werden.

Unter Umesterung ist die Alkoholyse von Triglyceriden zu verstehen, also die Umsetzung mit Alkoholen, insbesondere Methanol und Ethanol, wobei über die Zwischenprodukte Di- und Monoglyceride die Monoester der Fettsäuren sowie Glycerin entstehen.

Fettsäureester, insbesondere die Methylester, sind wichtige Zwischenprodukte in der Oleochemie. Allein in Europa werden jährlich 200.000 Tonnen Pflanzenölmethylester als Rohstoffe vor allem für Tenside hergestellt. Daneben gewinnt der Fettsäuremethylester als Dieseleratzkraftstoff immer mehr an Bedeutung.

Als Katalysatoren für die Umesterung können basische Katalysatoren (Alkalihydroxide, -alkoholate, -oxide, -carbonate, Anionenaustauscher), saure Katalysatoren (Mineralsäuren, p-Toluolsulfonsäure, Bortrifluorid, Kationenaustauscher) und Enzyme (Lipasen) verwendet werden. Bevorzugt werden heute im Reaktionsgemisch lösliche Katalysatoren verwendet. Diese bilden ein homogenes Gemisch und gewährleisten schnelle Umsatzraten und milde Reaktionsbedingungen. Die am häufigsten verwendeten homogenen Katalysatoren sind Natrium- und Kaliumhydroxid sowie Natriummethylat, welche in Alkohol gelöst dem Pflanzenöl zugemischt werden. Ein derartiges Verfahren ist aus der AT-B 386 222 bekannt. Die saure Katalyse erfordert höhere Reaktionstemperaturen und -drücke und eine aufwendigere Reaktionsführung. Eine saure Umesterung ist aus der FR-A - 85 02340 bekannt.

Die Umesterung mit basischer Katalyse wird ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt. Die Reaktion beginnt mit einem Zweiphasensystem aus Triglycerid und Alkohol, mit zunehmendem Reaktionsfortschritt und Bildung von Ester entsteht aber eine homogene Phase, welche durch Bildung und Ausscheidung von Glycerin wiederum zweiphasig wird.

Bei der Alkoholyse von Triglyceriden zur Herstellung von Estern der Fettsäuren mit einwertigen Alkoholen fällt als Nebenprodukt eine glycerinreiche Phase an. Diese Phase enthält ferner Fettsäuren, Fettsäuresalze und Fettsäureester. Um diese Fettsäureverbindungen aus der Glycerinphase abzutrennen, wird sie in der Regel mit Säuren behandelt. Durch diese Behandlung werden die Fettsäuren aus den Fettsäuresalzen freigesetzt. Die Fettsäuren sowie die Fettsäureester selbst sind nicht mit Glycerin mischbar und setzen sich daher als eigene Phase von der Glycerinphase ab. Diese Phase wird als Fettsäurephase bezeichnet.

Eine sinnvolle Verwendung dieser Fettsäurephase ist bis heute nicht aufgezeigt worden, und diese Phase wurde im Stand der Technik in der Regel als Verlust des Umesterungsverfahrens in Kauf genommen. Dieser Verlust wirkt sich insbesondere dann ungünstig aus, wenn das Verfahren in großtechnischem Maßstab durchgeführt wird, wo bereits eine Verbesserung in der Größenordnung von 1-2 % die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens entscheidend erhöht.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung, insbesondere katalytische Umesterung, von Triglyceriden zur Verfügung zu stellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Fettsäuren, die Fettsäuresalze und/oder anderen Fettsäureverbindungen aus der Glycerinphase abgetrennt, mit einem Alkohol verestert und einem anderen Reaktionsgemisch, in dem eine weitere Umesterung vorgenommen wird, wieder zuführt.

Die Veresterung kann nach bekannten Verfahren durchgeführt werden, wobei eine Veresterung mit einem sauren Katalysator besonders zweckmäßig ist. Beispielfhaft wird eine saure Katalyse mit Schwefelsäure, Paratoluolsulfonsäure oder mit Ionenaustauschern in H^+ -Form genannt.

Eine Veresterung freier Fettsäuren ist aus der EP-A - 0 184 740 bekannt. Allerdings handelt es sich bei diesem Verfahren um eine Vorveresterung freier Fettsäuren, die in manchen natürlich vorkommenden Fetten und Ölen enthalten sind. Ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen, die freie Fettsäuren enthalten, können Fettsäuremethylester dadurch erhalten werden, daß man die im Ausgangsmaterial vorhandenen freien Fettsäuren in Gegenwart von sauren Katalysatoren zuerst mit überschüssigem Methanol verestert, eine den Katalysator enthaltende Alkoholphase abtrennt, die verbleibende Ölphase (Triglyceridphase) mit einem Glycerin-Methanol-Gemisch extrahiert und die behandelte Ölphase einer alkalikatalysierten Umesterung mit Methanol unterwirft. Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch bei der Alkoholyse der Triglyceride Fettsäureverbindungen mit der Glycerinphase aus dem Umesterungsprozeß abgezogen werden, wodurch die Ausbeute sinkt. Durch die erfindungsgemäß vorgenommene Veresterung der nach Umesterung und nach Aufbereitung der Glycerinphase gewonnenen Fettsäurephase werden nicht nur die im verarbeiteten Triglycerid vorhandenen freien Fettsäuren erfaßt und zu Fettsäureester verarbeitet, sondern es können auch die bei der Umesterung entstandenen Fettsäureverbindungen wieder zurückgewonnen werden.

Aus der EP-B - 0 192 035 ist ebenfalls ein Verfahren zur Vorveresterung freier Fettsäuren in Rohfetten und/oder -ölen bekannt. Bei diesem Verfahren werden zur Senkung des Gehalts an freien Säuren in Fetten und/oder Ölen diese mit einem niederen Monoalkohol in Gegenwart saurer Veresterungskatalysatoren behandelt, wobei als Katalysator feste Kationenaustauscherharze in saurer Form eingesetzt werden und die Entfernung des Reaktionswassers nach der Abtrennung des Reaktionsgemisches von dem Kationenaustauscherharz vorgenommen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet insbesondere bei der alkalisch katalysierten Umesterung von Triglyceriden Vorteile. Bei dieser Art der Umesterung ist es trotz saurer Veresterung möglich, das saure Rohprodukt direkt und ohne Abtrennung des sauren Katalysators wieder einem Umesterungsprozeß zuzuführen. Auf Grund der Mengenverhältnisse zwischen saurem Katalysator der Veresterung und alkalischem Katalysator der Umesterung kommt es nur zu unwesentlichen Änderungen des pH-Wertes im Umesterungsprozeß. Der saure Katalysator der Veresterung wird mit der Glycerinphase aus dem Prozeß ausgeschleust. Eventuell noch nicht veresterte freie Fettsäuren werden ebenfalls als Seifen mit der Glycerinphase abgezogen. Die bei der Veresterung der Fettsäurephase entstandenen Ester bleiben in der Esterphase. Auf diese Weise kann die Ausbeute des Umesterungsverfahrens wesentlich erhöht werden.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die veresterten Fettsäuren, Fettsäuresalze und/oder anderen Fettsäureverbindungen dem anderen bzw. dem weiteren Reaktionsgemisch zu einem Zeitpunkt zugegeben werden, an dem die weitere Umesterung im wesentlichen beendet ist, sich aber die Esterphase und die Glycerinphase der anderen Umesterung noch nicht voneinander getrennt haben.

Es hat sich weiters gezeigt, daß sich das erfindungsgemäße Verfahren am besten so durchführen läßt, daß die Umesterung in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen durchgeführt wird, wobei in jeder Stufe eine Fettsäurephase gebildet wird, die verestert und einer nachfolgenden Umesterungsstufe zugegeben wird.

Eine weitere, besonders zweckmäßige Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Umesterung in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen durchgeführt und die in den Stufen jeweils anfallenden Glycerinphasen abgetrennt und vereinigt werden, und daß aus den vereinigten Glycerinphasen eine Fettsäurephase gebildet wird, welche verestert und dem anderen

Reaktionsgemisch, in dem die weitere Umesterung vorgenommen wird, zugeführt wird.

Als Triglyceride können im erfindungsgemäßen Verfahren sämtliche Fette und Öle pflanzlichen und tierischen Ursprungs umgeestert werden. Beispielhaft werden genannt: Rapsöl, Sojabohnenöl, Sonnenblumenöl, Talg, Palmöl und Palmfett, Ricinusöl, Kokosöl und Kokosfett, Olivenöl, Erdnußöl, Saffloröl, Leinöl, Purgiernußöl, Baumwollsaatöl, Reisöl, Schweinefett. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für eine Vielzahl von Ausgangsprodukten verschiedenster Qualität, die Palette reicht von den Pflanzenölen in Speiseölqualität über unraffinierte Öle bis hin zu tierischen Fetten oder Fettabfällen, wie gebrauchte Hydrauliköle auf Fettbasis, sowie gebrauchten Speiseölen.

Als Triglyceride eignen sich insbesondere Rapsöl, Sojabohnenöl und Talg sehr gut, wobei durch die Umesterung Rapsölfettsäuremethylester, Sojabohnenfettsäuremethylester und Talgfettsäuremethylester hergestellt werden, sofern als Alkohol Methanol eingesetzt wird.

Es hat sich gezeigt, daß sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere zum Umestern von Fetten und/oder Ölen tierischer oder pflanzlicher Herkunft eignet, die freie Fettsäuren enthalten. Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht somit darin, daß als pflanzliches Öl Palmöl bzw. Palmfett eingesetzt wird. Palmöl kann bis zu 15% freie Fettsäuren enthalten.

Eine aus abfallwirtschaftlichen Gründen interessante Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß als Triglycerid Abfallöl und/oder Abfallfett, wie gebrauchtes Speiseöl und/oder Fritttierfett oder gebrauchte Hydrauliköle auf Fettbasis eingesetzt werden.

Als Alkohole für die Umesterung und/oder die Veresterung eignen sich sehr gut Alkohole mit 1 bis 8 Kohlenstoffatome, insbesondere

1 oder 2 Kohlenstoffatome. Beispielhaft werden genannt: Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Butanol, sek.-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol und Octanol.

Die vorliegende Erfindung wird mit dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel in einer bevorzugten Ausführungsform noch näher beschrieben.

Beispiel

31,4 g einer Fettsäurephase, welche aus dem in der AT-B 386.222 beschriebenen alkalischen Umesterungsverfahren zur Herstellung von Rapsölmethylester aus Rapsöl durch Neutralisation der entstandenen Glycerinphase gewonnen wurde und einen Methanolgehalt von 8,1 Masse% aufwies, wurde mit 3,3 g Methanol und 0,3 g konzentrierter Schwefelsäure vermischt und unter Rückfluß bei einer Temperatur von ca. 85°C 2 Stunden gekocht. Durch die Veresterung konnte der Fettsäuregehalt der Fettsäurephase von 50 Masse% auf 12,5 Masse% verringert werden. Das erhaltene Gemisch aus Estern, Fettsäuren und Schwefelsäure wurde einem Reaktionsgemisch einer weiteren Umesterung nach Beendigung der Reaktion (= Alkoholyse), aber noch vor der Phasentrennung, zugeführt. Diese andere Umesterung wurde unter den gleichen Bedingungen wie die erste Umesterung durchgeführt.

Durch den Zusatz der veresterten Fettsäurephase konnte die Ausbeute an Methylester gesteigert werden. Bei der Umesterung mit Veresterung und Rückführung der Fettsäurephase konnten aus 100 g Rapsöl 100 g Methylester (RME) gewonnen werden. Ohne Rückführung der Fettsäurephase lag die Ausbeute bei 97 g RME pro 100 g Rapsöl.

Unabhängig von der Reaktionsführung - ob mit oder ohne Rückführung der veresterten Fettsäurephase - hatte der erhaltene Methylester immer die gewünschte Qualität.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung, insbesondere katalytische Umesterung, von Triglyceriden, wobei aus einem Reaktionsgemisch, in dem die Umesterung vorgenommen wird, eine Esterphase und eine Fettsäuren, Fettsäuresalze und/oder andere Fettsäureverbindungen enthaltende Glycerinphase gebildet werden, die voneinander getrennt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäuren, die Fettsäuresalze und/oder anderen Fettsäureverbindungen aus der Glycerinphase abgetrennt, mit einem Alkohol verestert und einem anderen Reaktionsgemisch, in dem eine weitere Umesterung vorgenommen wird, wieder zugeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterung mit einem sauren Katalysator durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das nach Veresterung mit einem sauren Katalysator erhaltene Rohprodukt ohne weitere Behandlung dem anderen Reaktionsgemisch zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung unter alkalischer Katalyse durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die veresterten Fettsäuren, Fettsäuresalze und/oder anderen Fettsäureverbindungen dem anderen Reaktionsgemisch zu einem Zeitpunkt zugegeben werden, an dem die weitere Umesterung im wesentlichen beendet ist, sich aber die Esterphase und die Glycerinphase der anderen Umesterung noch nicht voneinander getrennt haben.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen durchgeführt wird, wobei in jeder Stufe eine Fettsäurephase gebildet wird, die verestert und einer nachfolgenden Umesterungsstufe zugegeben wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen durchgeführt und die in den Stufen jeweils anfallenden Glycerinphasen abgetrennt und vereinigt werden, und daß aus den vereinigten Glycerinphasen eine Fettsäurephase gebildet wird, welche verestert und dem anderen Reaktionsgemisch, in dem die weitere Umesterung vorgenommen wird, zugeführt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol für die Umesterung und die Veresterung Methanol oder Ethanol eingesetzt werden.